

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-147539

(43)Date of publication of application : 11.09.1982

(51)Int.CI.

C08L 33/06
C08L 25/06
C08L 27/04
C08L 41/00
C08L 69/00
C08L 77/00

(21)Application number : 56-033653

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1981

(72)Inventor : KISHIDA KAZUO
HASEGAWA AKIRA
SUGIMORI MASAHIRO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition, prepared by incorporating a polymer of specific multilayered structure with a thermoplastic resin, and having improved transparency, weather resistance, impact resistance and stress whitening resistance.

CONSTITUTION: A composition prepared by incorporating a polymer of specific multilayered structure, prepared by polymerizing a crosslinked elastic polymer (B) consisting of an alkyl (1W8C) alkyl acrylate monomer (X) essentially in the presence of an innermost layer polymer (A) consisting of the alkyl (1W8C) acrylate monomer (X) or an alkyl (1W4C) methacrylate (Y) essentially, and placing an outermost layer polymer (C), consisting of the monomer (Y) essentially and having a T_g of at least 60° C as the outermost layer, and further such an intermediate layer (D) between the layers (B) and (C) to monotonously reduce the amount of the monomer (X) to the layer (C), the respective layers other than the layer (C) being effectively grafted with the gel content of at least 50%, with a thermoplastic resin selected from a vinyl polymer, vinylidene polymer, polycarbonate, thermoplastic polyester and polyamide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許公報 (B2)

昭63-8983

⑤Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	②④公告 昭和63年(1988)2月25日
C 08 L 51/00	101	7445-4J	
25/06	LDW	7445-4J	
27/16	L F V	7167-4J	
33/00	L J C	A-6681-4J	
51/00	L K S	6904-4J	
67/00	L P B	6609-4J	
69/00	L P P	6561-4J	
77/00	L Q S		発明の数 1 (全12頁)

⑥発明の名称 热可塑性樹脂組成物

⑦特 願 昭56-33653

⑧公 開 昭57-147539

⑨出 願 昭56(1981)3月9日

⑩昭57(1982)9月11日

⑪発明者 岸田 一夫 広島県大竹市黒川3丁目3の1の202

⑫発明者 長谷川 章 広島県佐伯郡大野町字八坂1622の10

⑬発明者 杉森 正裕 広島県大竹市黒川3丁目2の4の205

⑭出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑮代理人 弁理士 吉沢 敏夫

審査官 柿沢 紀世雄

⑯参考文献 特開 昭51-129449 (JP, A) 特開 昭52-56150 (JP, A)

特開 昭53-1287 (JP, A)

1

2

⑥特許請求の範囲

1 下記に示される多層構造重合体 [I] 99~1重量部(以下部と略記する。)と熱可塑性樹脂 [II] 1~99部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

多層構造重合体 [I]:

(A) 80~100部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート又は炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(A₁)、

0~20部の共重合可能な二重結合を有する单量体(A₂)、

0~10部の多官能性单量体(A₃)、

(A₁)~(A₃)の合計量100部に対し0.1~

5部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体(A)、

(B) 80~100部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(B₁)、

0~20部の共重合可能な二重結合を有する单量体(B₂)、

0~10部の多官能性单量体(B₃)、

(B₁)~(B₃)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなる架橋弹性

重合体(B)、

(C) 51~100部の炭素数1~4のアルキルメタクリレート(C₁)、

0~49部の共重合可能な二重結合を有する单量体(C₂)

の組成からなるガラス転移温度が少なくとも60°Cなる最外層重合体(C)を基本構造単位とし、重合体(B)層と重合体(C)層間に中間層(D)として

10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D₁)、

90~10部の炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D₂)、

0~20部の共重合可能な二重結合を有する单量体(D₃)、

0~10部の多官能性单量体(D₄)、

(D₁)~(D₄)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなり、中間層(D)のアルキルアクリレート量が架橋弹性重合体(B)から

20 最外層重合体(C)に向つて単調減少するような中間層(D)を少なくとも一層有し、かつ当該多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも50%である多層構

造重合体〔I〕。

熱可塑性樹脂〔II〕は下記(a)又は(b)の群から選ばれた少なくとも一種の重合体又は(a)及び(b)の夫々の群から選ばれた少なくとも一種の重合体の混合物。

(a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CHX}$, $\text{CH}_2=\text{CXY}$ を有するビニルモノマー、ビニリデンモノマーの単独重合体もしくはこれらモノマーの二種以上からなる共重合体。

前記一般式中X, YはH, Cl, F, Br, CH_3 , COOH, COOCH₃, CN, OCOCH₃, C_6H_5 , O—アルキル基, OCCH₃, SO₃Hである。

(b) ポリカーボネート、熱可塑性ポリエスチル、ポリアミド。

発明の詳細な説明

本発明は新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに群しくは特定の多層構造重合体〔I〕とビニル系重合体、ビニリデン系重合体、ポリカーボネート、熱可塑性ポリエスチル、ポリアミド等から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂〔II〕とを特定範囲で配合した新規な性能を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

一般に熱可塑性樹脂の耐衝撃性を向上させる手段としていわゆるゴム成分を当該樹脂中に導入する試みが種々の立場で行われている。かかる方法としてジエン系ゴムの導入が量も一般的であるが、ジエン系ゴムは耐候性が極めて悪い為耐候性を必要とする用途に対してはこの方法は極めて不適当な方法である。

耐候性を低下させずに耐衝撃性を付与するという立場からはアクリルゴム系のポリマーをブレンドする方法が種々検討されており、耐候性の問題についてはある程度解決されてきているが、かかるブレンド系では著しいストレス白化を生じてその商品価値を大きく損ない、得られる透明性についても制限を受けやすいのが通例である。

例えば極めて備観な外観と卓越した耐候性を有するポリメチルメタクリレート(以下PMMAと略記する。)も耐衝撃性の向上及び弾性の付与が強く望まれているものであり、弾性体をブレンドする方法あるいは弾性成分を単純に共重合することによりPMMAにゴム成分を導入する試みが従来から提案されているが、いずれもゴム成分を

導入する事により耐候性が大巾に低下したり、透明性等が大巾に低下し外観が劣悪になつたりして満足すべき結果は得られていない。

特にフィルム、シート成形用素材という観点からアクリルゴムを含有するメチルメタクリレート系多層重合体がこれまでいくつか提案されているがメチルメタクリレート系樹脂本来の特質である透明性を犠牲にしたものが多く、又耐衝撃性樹脂共通の欠点である耐ストレス白化性は殆んど改善されていないものである。アクリルゴムを含有するメチルメタクリレート系多層重合体としては例えば特開昭52-33991号公報、特公昭46-3591号公報及び特公昭49-46158号公報等に提案されているがいずれも透明感を失なつており、しかも耐ストレス白化性が小さいものである。

このように透明性、耐候性、耐衝撃性、耐ストレス白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得るには上述の如きこれまで提案してきたアルキルアクリレートを主成分とする架橋弾性体層と樹脂層とをただ単純に多層重合した重合体を他の熱可塑性樹脂に配合しても満足のいく熱可塑性樹脂組成物が得られないのが現状である。

本発明者らはかかる現状に鑑み上述した如き種々の特性を有する熱可塑性樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果特定の構造を有する多層構造重合体と特定の他の熱可塑性樹脂とを特定の範囲で配合することにより所期の目的を満足する熱可塑性樹脂組成物としうることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は下記に示される多層構造重合体〔I〕99～1部と熱可塑性樹脂〔II〕1～99部からなる熱可塑性樹脂組成物にある。

ここで多層構造重合体〔I〕は

(A) 80～100部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート又は炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(A₁)、

0～20部の共重合可能な二重結合を有する单量体(A₂)、

0～10部の多官能性单量体(A₃)、
(A₁)～(A₃)の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体(A)、

(B) 80～100部の炭素数1～8のアルキル基を有

するアルキルアクリレート (B₁)、
0～20部の共重合可能な二重結合を有する單量体 (B₂)、
0～10部の多官能性單量体 (B₃)、
(B₁)～(B₃) の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交差剤の組成からなる架橋弹性重合体(B)、
(C) 51～100部の炭素数1～4のアルキルメタクリレート (C₁)、
0～49部の共重合可能な二重結合を有する單量体 (C₂)
の組成からなるガラス転移温度 (以下Tgと略記する。) が少なくとも60°Cなる最外層重合体(C)
を基本構造単位とし、重合体(B)層と重合体(C)層間に中間層(D)として
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
10～90部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D₁)、
90～10部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (D₂)、
0～20部の共重合可能な二重結合を有する單量体 (D₃)、
0～10部の多官能性單量体 (D₄)、
(D₁)～(D₄) の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交差剤の組成からなり、中間層(D)のアルキルアクリレート量が架橋弹性重合体(B)から最外層重合体(C)に向つて単調減少するような中間層(D)を少なくとも一層有し、かつ当該多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも50%である多層構造重合体〔I〕。
また熱可塑性樹脂〔II〕は下記(a)又は(b)の群から選ばれた少なくとも一種の重合体又は(a)及び(b)の夫々の群から選ばれた少なくとも一種の重合体の混合物である。
(a) 一般式CH₂=CHX, CH₂=CXYを有するビニルモノマー、ビニリデンモノマーの単独重合体もしくはこれらモノマーの二種以上からなる共重合体。
前記一般式中X, YはH, Cl, F, Br, CH₃, COOH, COOCH₃, CN, OCOCH₃, C₆H₅, O—アルキル基, OCCH₃, SO₃Hである。
(b) ポリカーボネート、熱可塑性ポリエスチル、ポリアミド。

本発明において使用する多層構造重合体〔I〕は上述した如き特定のアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートを主成分とする最内層重合体(A)の存在下でアルキルアクリレートを主成分とする架橋弹性重合体(B)を重合し、最外層としてアルキルメタクリレートを主成分とするTgが少なくとも60°Cの最外層重合体(C)を配置し、該重合体(B)層と該重合体(C)層との間にアルキルアクリレートの量が該重合体(B)層から該重合体(C)層に向つて単調減少するような中間層(D)を介在させ、しかも該重合体(C)層以外の各重合体層が有効にグラフト結合しており、かつ特定のゲル含有量を有する多層重合体構造をとつてゐる為これを屈折率が異なつても相溶性のある他の熱可塑性樹脂とブレンドした場合透明性に優れ、ストレス白化性の全くないかもしくは極めて少ない樹脂組成物とすることができます。特にメチルメタクリレート系樹脂とブレンドした場合には透明性、耐ストレス白化性、耐候性、耐衝撃性に優れた樹脂組成物とすることができる。

このようにポリマーブレンド系においてもストレス白化性が極めて小さいことは驚くべきことである。これは多層構造重合体〔I〕が有する特殊構造の効果に基くものであり、従来のゴム成分を導入する方法からは予測し得ないものである。

本発明において使用する多層構造重合体〔I〕の大きな特徴の一つは最内層重合体(A)と架橋弹性重合体(B)とから構成される二層弹性体構造を有することである。

一般にアクリルゴムはジエン系ゴム等に比べると耐候性に優れる反面弹性回復が遅くストレスに対する変形が大で、かつゴム効率も小さい性質を示す。本発明における多層構造重合体〔I〕はこれらの欠点を解決するために架橋弹性重合体(B)の芯に最内層重合体(A)を存在させたものである。即ち最内層重合体(A)の存在によってストレスが加えられたときに架橋弹性重合体(B)層に集中される応力を多分散的に緩和させ、この結果ミクロボイドの発生率も大となつてみかけ上応力白化を生じにくくても優れた耐衝撃性を示すものと考えられる。しかもかかる最内層重合体(A)の存在により優れた耐候性を保持したまま耐ストレス白化性と耐衝撃性と共に優れた加工特性をも有するのである。

多層構造重合体〔I〕の最内層重合体(A)を構成

する炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートは直鎖状、分歧状のいずれでもよく、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート等が単独で又は混合して用いられるがTgの低いものがより好ましい。また炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートは直鎖状、分歧状のいずれでもよく、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が単独で又は混合して用いられる。これらアルキル(メタ)アクリレート(A_1)は80～100部の範囲で用いられる。またこれらアルキル(メタ)アクリレートはその後全多段層に統一して用いられる場合が最も好ましいが、最終目的によつては二種以上の单量体が混合されたり、別種の(メタ)アクリレートが用いられてもよい。

また共重合可能な二重結合を有する单量体(A_2)は低級アルキルアクリレート、低級アルゴキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性单量体が好ましく、0～20部の範囲で用いられる。その他(A)成分中20重量%を超えない範囲でスチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が用いられることが可能である。

さらに多官能性单量体(A_3)はエチレングリコールジメタクリレート、1,3ブチレングリコールジメタクリレート、1,4ブチレングリコールジメタクリレート及びプロピレングリコールジメタクリレートの如きアルキレングリコールジメタクリレートが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン及びアルキレングリコールジアクリレート等も使用可能である。これらの单量体はそれが含まれる層自体を橋かけするのに有効に働くものであり、他層との層間の結合には作用しないものである。多官能性单量体(A_3)は全く使用されなくともグラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造重合体を与えるがその要求物性によつては任意に用いられるがその用いられる量は0～10部の範囲である。

一方グラフト交叉剤は共重合性の α , β -不飽

和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸のアリルエステルが用いられ、特にアリルメタクリレートが優れた効果を奏する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効に用いられる。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基又はクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間アリル基、メタリル基又はクロチル基の実質上のかなりの部分は次層重合体の重合中に有効に働き隣接二層間にグラフト結合を与えるものである。

グラフト交叉剤の使用量は極めて重要で上記成15分(A_1)～(A_3)の合計量100部に対し0.1～5部、好ましくは0.5～2部の範囲で用いられる。0.1部未満の使用量ではグラフト結合の有効量が少なく層間の結合が不充分である。また5部を超える使用量では二段目に重合形成される架橋弹性20重合体(B)との反応量が大となり重合体(A)と重合体(B)とから構成される二層架橋弹性体の弹性低下を招く。

最内層重合体(A)はグラフト活性の層であり、そのTgは最終重合体の要求される物性に応じて適25宜設定されるものである。またその架橋密度は一般に架橋弹性重合体(B)と同じか、むしろ高い方が品質的に有利である。なお最内層重合体(A)と架橋弹性重合体(B)とは同一組成の場合もあり得るが一時仕込とするのではなくあくまでも二段重合による二層弹性体構造とされていることが重要であり、触媒量、架橋密度等の設定は該重合体(A)の方が高い方が有利である。

初期重合性を考慮すると最内層重合体(A)の存在は安定した多層構造重合体とするために極めて重要であり一般に触媒量は各重合体層中最も多く仕込まれるものである。

グラフト交叉剤の使用は二段目に形成される架橋弹性重合体(B)との間に化学的に結合させた二層弹性体構造を有効に合成させるために必須のもの40である。このグラフト結合がないと二層弹性体構造は溶融成形時に容易に相破壊を生じゴム効率が低下するばかりか所期の目的の優れた耐候性、耐ストレス白化性等を示さなくなる。

多層構造重合体〔I〕中の最内層重合体(A)の含

有量は5~35重量%、好ましくは5~15重量%であり架橋弹性重合体(B)の含有量より低いことが好ましい。

次に多層構造重合体〔I〕を構成する架橋弹性重合体(B)は該重合体〔I〕にゴム弹性を与える主要な成分であり、これを構成する(B₁)~(B₂)成分及びグラフト交叉剤等は前述の最内層重合体(A)で用いられる夫々のものが用いられる。

架橋弹性重合体(B)単独のTgは0°C以下、好ましくは-30°C以下が良好な物性を与える。

多層構造重合体〔I〕中の架橋弹性重合体(B)の含有量は10~45重量%の範囲が好ましく前記最内層重合体(A)の含有量より高いことが好ましい。

このように最内層重合体(A)と架橋弹性重合体(B)とがグラフト結合された二層弹性体構造からなる二層架橋弹性体を有するため従来の单一系ゴムでは到達できなかつた種々の諸性質を同時に満足することが可能となつたものである。なおこの二層架橋弹性体は下記の測定法で求めたゲル含有量が85%以上、膨潤度が3~13の範囲に設定されていることが優れた諸物性を得るために必要である。

(ゲル含有量、膨潤度の測定法)

JIS K-6388に準じ二層架橋弹性体を所定量採取し、25°C、48時間メチルエチルケトン(以下MEKと略記する。)中に浸漬膨潤後引き上げ、付着したMEKを拭い取つた後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中でMEKを乾燥除去し恒量になつた絶乾重量を読みとり次式によつて算出する。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{MEK膨潤後の重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶乾重量}}$$

$$\text{ゲル含有量} (\%) = \frac{\text{絶乾重量}}{\text{採取サンプルの重量}} \times 100$$

一般に架橋弹性重合体(B)の重合度はできるだけ高いと最終重合体に高い衝撃強度が付与される。一方芯となる最内層重合体(A)についてはこの限りでなくむしろ粒子形成を含めた初期重合の安定性のためにも触媒使用量が多く、またグラフト活性基も多量に用いられたものが二層架橋弹性体としての性能が良好になり易い。

さらに多層構造重合体〔I〕を構成する最外層重合体(C)は該重合体〔I〕に成形性、機械的性質等を分配するのに関与するものであり、これを構成する(C₁)成分及び(C₂)成分は前述した

(A₁)成分及び(A₂)成分と同等のものが用いられる。(C₁)成分は51~100部、(C₂)成分は0~49部の範囲で夫々用いられる。

なお最外層重合体(C)単独のTgは優れた諸物性を得るために60°C以上、好ましくは80°C以上であることが必要である。該重合体(C)単独のTgが60°C未満では後述する最終重合体〔I〕のゲル含有量がたとえ50%以上であつても優れた諸物性を有し得ない。

多層構造重合体〔I〕中の最外層重合体(C)の含有量は10~80重量%、好ましくは40~60重量%である。

本発明に使用する多層構造重合体〔I〕は上記最内層重合体(A)、架橋弹性重合体(B)及び最外層重合体(C)を基本構造単位とし、さらに該重合体(B)層と該重合体(C)層間に10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D₁)、90~10部の炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D₂)、0~20部の共重合可能な二重結合を有する单量体(D₃)、0~10部の多官能性单量体(D₄)、(D₁)~(D₄)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成から構成される中間層(D)が、中間層(D)のアルキルアクリレート量が該重合体(B)層から該重合体(C)層に向つて単調減少するように少なくとも一層配設されているものである。ここで成分(D₁)~(D₄)及びグラフト交叉剤は最内層重合体(A)に使用される各成分と同様のものである。中間層(D)に使用されるグラフト交叉剤は各重合体層を密に結合させ優れた諸物性を得るために必須のものである。

多層構造重合体〔I〕中の夫々の中間層(D)の含有量は5~35重量%であり、5重量%未満では中間層としての機能を失ない、また35重量%を超えると最終重合体のバランスをくずすので好ましくない。

さらに本発明で使用する多層構造重合体〔I〕はゲル含有量が少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%であり、これが上述した特殊構造と共に満たされて初めて耐ストレス白化性、耐衝撃性、耐溶剤性、耐水白化性等に優れた特性を与える。この場合のゲル含有量とは二層架橋弹性体自体と、中間層(D)及び最外層重合体(C)の該架橋弹性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲ

ル含有量とは多層構造重合体〔I〕の1重量%MEK溶液を調製し、25°Cにて一昼夜放置後遠心分離機にて16000r.p.m.で90分間遠心分離を施した後の不溶分の重量%である。ゲル含有量の成分としては二層架橋弾性体とグラフト鎖との加算重量であり、グラフト率で置き換えることもできるが本発明においては当該重合体〔I〕が特殊な構造を有するのでゲル含有量をもつてグラフト量の目安とした。

耐溶剤性の点からいうとゲル含有量は大なる程有利であるが易成形性の点からいうとある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるためゲル含有量の上限は80%程度が好ましい。

なお本発明で使用する多層構造重合体〔I〕中の残存金属含有量は500ppm以下であることが好ましく、これによりより一層耐水白化性に優れたものとなる。

多層構造重合体〔I〕の製造法としては乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが特にこれに制限されることではなく、例えば乳化重合後最外層重合体〔C〕の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によつても行うことができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記多層構造重合体〔I〕99～1部と熱可塑性樹脂〔II〕1～99部とからなるものであり、ここに熱可塑性樹脂〔II〕は前記(a)又は(b)の群から選ばれた少なくとも一種の重合体又は(a)及び(b)の夫々の群から選ばれた少なくとも一種の重合体の混合物が夫々使用される。

(a)群の重合体の内特にメチルメタクリレート系のポリマーとブレンドされた樹脂組成物は商品価値の大きなものである。また塩化ビニル樹脂とブレンドされた場合には当該重合体〔I〕は一種の耐候性、耐衝撃性改良剤として作用し、また透明性に優れストレス白化が著しく小さい組成物が得られる。その他ポリスチレン、AS樹脂、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂との混合組成物もこれまでのものより優れた特性を与える。さらに当該重合体〔I〕とポリフッ化ビニリデンとをブレンドした樹脂組成物は耐候性、透明性、耐ストレス白化性、耐薬品性、強靱さ、成形性等の諸特性に優れるものであり、特に当該重合体〔I〕99～50部とポリフッ化ビニリデン1～50部とからなる樹

脂組成物はフィルム成形用素材として優れており、透明で強靱な耐候性、耐ストレス白化性、耐薬品性等に優れたフィルムを与える。かかるフィルムは通常の成形品の表面にラミネートすることにより容易に耐候性と意匠効果とを付与することができ、極めて商品価値の高いものである。当該重合体〔I〕とポリフッ化ビニリデンとからなる樹脂組成物をフィルム成形用素材として用いる場合には両者の配合部数は上記範囲内にあることが

5により容易に耐候性と意匠効果とを付与することができ、極めて商品価値の高いものである。当該重合体〔I〕とポリフッ化ビニリデンとからなる樹脂組成物をフィルム成形用素材として用いる場合には両者の配合部数は上記範囲内にあることが

10好ましく、ポリフッ化ビニリデンが50部を超えると成形物との接着加工性が低下するためその用途が限定される。しかしながら通常の成形材料として用いる場合にはポリフッ化ビニリデンが50部を超えて特に問題はない。

15 なおブレンド相手の重合体の種類により多層構造重合体〔I〕の基本構造を変えずに屈折率の補正を行うことによりさらに透明性に優れた組成物を得ることが可能である。

また(b)群に示される熱可塑性樹脂はポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミドから選択されるものであり、これらポリマーは夫々単独重合体か又はそれらを構成する基本くり返し単位が60%以上なる共重合体である。

20 多層構造重合体〔I〕とポリカーボネートとからなる樹脂組成物は著しい衝撃強度の増加を示し、かつ加工性、耐候性の向上を示し、商品単価の大巾な低減をもたらす。

一方ナイロン-6、ナイロン-6、6等のポリアミドとの配合からなる樹脂組成物は衝撃強度の30発現性が大きくなる他、ポリアミド固有の吸湿性を改善する効果を有する。

さらに熱可塑性ポリエステルとの配合からなる樹脂組成物は衝撃強度の向上以外にドローダウン等の欠点を改良し、加工性を大巾に向上する効果35を有する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は上述した如き特殊構造を有する多層構造重合体〔I〕を用いることによって従来のゴム成分を導入する方法からは予測し得ない優れた特性を有するものである。

40 本発明の熱可塑性樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、顔料等が配合されてもよい。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中用いる略語は下記の通りである。

メチルメタクリレート	MMA
ブチルアクリレート	BuA
ブチルメタクリレート	BMA
2エチルヘキシルアクリレート	2EHA
1, 3ブチレンジメタクリレート	BD
アリルメタクリレート	AMA
アクリロニトリル	AN
メチルアクリレート	MA
クメンハイドロバーオキサイド	CHP
ソジウムフォルムアルデヒドスルホキシレート	SFS
スチレン	St
ポリスチレン	PSt
ポリ塩化ビニル	PVC
ポリエチレン	PE
ポリカーボネート	PC
ポリエチレンテレフタレート	PET
ナイロン-6	N6

また実施例で示す測定法は下記の通りである。

シート成形性：T—ダイ（コートハンガー型）を用いて0.5mmの押出しシートを成形しそのシート形状で判断。（樹脂温度250°C、スクリュー回転数（L/D=24）40r.p.m.、引取速度5m/分）◎（良）←→×（悪）

シート板透明性：上記押出しシートの透明性を積分球式ヘイズメーターにて測定する。

◎ ヘイズ	10%以下
○ //	10~20%
△ //	20~25%
×	25%以上

シート折曲げ白化：シートを180°折曲げた時の白化状態を示す。
○（白化しない）→×（白化する）

2mm板ダンシュ

タツト衝撃強度：2mm厚の板をDIN53452に準じて測定する。

アイソット衝撃強度：ASTM-D-256に準じて測定する。

ドローダウン性の表示は次の通りである

- ◎：ドローダウン性が著しく改良されたもの
- ：ドローダウン性がある程度改良されたもの
- ×：ドローダウン性が殆んど改良されないもの

実施例 1

(1) 多層構造重合体の製造

MMA 冷却器付き重合容器内にイオン交換水250部、
BuA スルフォコハク酸のエステルソーダ塩2部、
BMA SFS0.05部を仕込み窒素気流下で攪拌後、
2EHA MMA1.6部、BuA8部、BD0.4部、AMA0.1部及びCHP0.04部からなる混合物を仕込んだ。70°Cに昇温後60分間反応を継続させ最内層重合体(A)の重合を完了した。続いてMMA1.5部、BuA22.5部、BD1部、AMA0.25部及びこれらのモノマー混合物に対し0.05%のCHPを配合したモノマー混合物を10分間にわたって添加し、さらに60分間保持して重合体(A), (B)の二層からなる二層架橋弹性体を重合した。このようにして得られた二層架橋弹性体のMEK中での膨潤度は10.0、ゲル含有量は90%であった。

PE 15 続いて中間層(D)に相当するMMA5部、BuA5部、AMA0.1部からなる混合物を10分間にわたって添加して重合させ中間層(D-I)とし、最後にMMA52.25部、BuA2.75部の混合物を同様に重合させて最外層重合体(C)とし、多層構造重合体〔I—I〕を得た。但し中間層及び最外層の重合に用いたCHP量は各層で用いたモノマー量の0.1%である。

同様にして多層構造重合体〔I—2〕, [I—3], [I—4] 及び比較重合体(1), (2)を重合した。

いずれも最終粒子径は1000~1500Åであった。

これら重合体エマルジョンを重合体100部に対し5部の塩化カルシウムを用いて塩析し、洗浄・脱水後乾燥して乾粉を得た。夫々の重合体中のカルシウムの残存量は500ppm以下であった。また多層構造重合体のゲル含有量は比較重合体(1), (2)を除き表1に示した如く、いずれも60%以上であった。

なお表1中の比較重合体(2)は特開昭52-33991号公報に記載された内容に準じて合成した三段重合体である。

(2) 樹脂組成物の製造

多層構造重合体〔I—I〕の50部をMMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1重量比, $\eta_{sp}/C = 0.60(0.10g/dl\text{濃度溶液})$)の50部とベンジルミキサーを用いてブレンドする。ベンツつき押出機（スクリューのL/D=24）を用いて上記の混合物を樹脂温度250°Cにて賦形する。得られたペレットを80°Cで一昼夜乾燥し、T-

ダイを用いて0.5mm厚のシート成形を行つた。これらの結果は表2の実験番号1に相当する。このブレンドポリマーのシート成形性は極めて良好であり、透明性、光沢、ストレス白化性などの諸性質に優れ、また衝撃強度も高く、耐候性に優れる。

同様にして多層構造重合体〔I-2〕,〔I-3〕,〔I-4〕の各50部をブレンドして実験番号2,3,4の樹脂組成物を製造した。いずれもシート成形性、透明性、ストレス白化性などに優れる耐候性、耐衝撃性樹脂が得られた。

表

グラフト交差剤を全く用いないで重合した比較重合体(1)をブレンドした場合には透明性が大巾に低下する他、ストレス白化性も大である(実験番号5)。

5 また最内層重合体(A)を有しない比較重合体(2)をブレンドした場合にも透明性が低下しストレス白化も大きい(実験番号6)。

一方、ジエン系ゴムの代表としてMBS樹脂をブレンドした場合には透明性及び耐ストレス白化性が著しく低下してしまう他耐候性の低下が著しい(実験番号7)。

1

		多層構造重合体組成				ゲル含有量(%)	
		最内層重合体(A)	架橋弹性重合体(B)	中間層(D)			
				(D-I)	(D-II)		
多層構造重合体(I)	〔I-1〕	MMA/BuA/BD/AMA=1.6/8/0.4/0.1	MMA/BuA/BD/AMA=1.5/22.5/1.0/0.25	MMA/BuA/AMA=5/5/0.1	—	MMA/BuA=52.25/2.75	67
	〔I-2〕	MMA/2EHA/BD/AMA=1.6/8/0.4/0.1	MMA/2EHA/BD/AMA=1.5/22.5/1.0/0.25	MMA/2EHA/AMA=5/5/0.1	—	MMA/2EHA=52.25/2.75	66
	〔I-3〕	MMA/St/BuA/BD/AMA=1.28/0.32/8/0.4/0.1	MMA/St/BuA/BD/AMA=1.2/0.3/22.5/1.0/0.25	MMA/St/BuA/AMA=4/1/5/0.1	—	MMA/St/BuA=41.8/10.45/2.75	63
	〔I-4〕	MMA/BuA/BD/AMA=1.6/8/0.4/0.1	MMA/BuA/BD/AMA=1.5/22.5/1.0/0.25	MMA/BuA/AMA=2/3/0.05	MMA/BuA/AMA=3/2/0.05	MMA/BuA=52.25/2.75	68
比較重合体	(1)	MMA/BuA/BD=1.6/8/0.4	MMA/BuA/BD=1.5/22.5/1.0	MMA/BuA=5/5	—	MMA/BuA=52.25/2.75	40
	(2)	—	MMA/BuA/BD/AMA=9/21/1.2/0.25	MMA/BuA=10/10	—	MMA/BuA=45/5	48

表

2

実験番号	ブレンド ポリマー組成				評価結果			
	多層構造重合体〔I〕		熱可塑性樹脂〔II〕		シート成形性	シート板透明性	シート折曲げ白化	2mm板ダインシユタツト衝撃強度(kg・cm/cm ²)
	種類	量(部)	MMA/MA	量(部)				
(本発明) 1	〔I-1〕	50	99/1	50	◎	◎	○	31
(〃) 2	〔I-2〕	〃	〃	〃	〃	〃	〃	30
(〃) 3	〔I-3〕	〃	〃	〃	〃	〃	〃	28
(〃) 4	〔I-4〕	〃	〃	〃	〃	〃	〃	32
(比較例) 5	(1)	50	99/1	50	△	×	×	10
(〃) 6	(2)	〃	〃	〃	○	△	〃	22
(〃) 7	MBS樹脂(*)	20	〃	80	〃	×	〃	35

(*) MBS樹脂:Bd/St=75/25(重量比)の組成からなるSBR 60部に対しMMAを12部、Stを24部及びMMAを4部ずつ夫々逐次グラフト重合させたもの。

実施例 2

実施例1にて合成した多層構造重合体〔I-1〕, [I-3]を用いて表3に示すような種々の熱可塑性樹脂〔II〕とブレンドした。

熱可塑性樹脂〔II〕がメチルメタクリレート系のポリマーである時はいずれも透明性の良好な組成物を与えており、(実験番号8, 9, 13)。

PVCを相手ポリマーとしてブレンドするとメチルメタクリレート系ポリマーを配合した組成物の透明性より劣るが、比較的透明で折曲げ白化の少ない耐衝撃性の組成物が得られる。この組成物は通常のジエン系ゴムを用いたMBS樹脂等のブレンド組成物に較べるとはるかに耐候性に優れ

ており、透明性、耐候性、耐衝撃性を兼備する組成物を与えており(実験番号10, 14)。

PSt、アクリロニトリルースチレン共重合体とのブレンド物は系の透明性を得ることはできないが一般にストレス白化が小さく、耐候性、耐衝撃性にすぐれた組成物を与えており、通常のハイインパクトポリスチレンよりすぐれる物性を有している(実験番号11, 12)。

PEなどのオレフィン系ポリマーとのブレンドは、前述のポリマー群への適用程顕著な効果は認められないがストレス白化の少ない形で、一種のアクリルゴムによる補強効果が認められ、耐候性の改善も可能である。

表

3

実験番号	多層構造重合体〔I〕		熱可塑性樹脂〔II〕の種類及び量(部)						シート成形性	シート板透明性	2mm板ダインシユタツト衝撃強度(kg・cm/cm ²)
	種類	量(部)	PMMA	MMA/MA系	PVC	PSt	AN/St系	PE			
8	〔I-1〕	60	40	—	—	—	—	—	◎	○	32
9	〃	〃	—	40	—	—	—	—	〃	〃	30
10	〃	〃	—	—	40	—	—	—	〃	〃	46
11	〃	〃	—	—	—	40	—	—	〃	×	25
12	〃	〃	—	—	—	—	40	—	〃	〃	29

実験番号	多層構造重合体〔I〕		熱可塑性樹脂〔II〕の種類及び量(部)						シート成形性	シート板透明性	2mm板ダイシユタツト衝撃強度(kg·cm/cm²)
	種類	量(部)	PMMA	MMA/MA系	PVC	PSt	AN/St系	PE			
13	(I-3)	50	10	40	—	—	—	—	〃	◎	34
14	〃	40	—	—	60	—	—	—	〃	○	51
15	〃	20	—	—	—	—	—	80	○	×	13

表3中 MMA/MA系とはMMA/MA=87/13(重量比)の組成からなる共重合体である。

AN/St系とはAN/St=25/75(重量比)の組成からなる共重合体である。

実施例 3

実施例1で合成した多層構造重合体〔I-1〕、〔I-3〕を用いて表4に示すような熱可塑性樹脂〔II〕とブレンドした。

PCとのブレンドにおいては組成物は不透明ではあるが著しい衝撃強度の増加が認められ、ストレス白化が小さく、耐候性が改善される。

このように耐衝撃性の著しく向上した組成物はコスト的にもPC単体より低くなるため極めて商品価値の高い組成物である。他種のアクリルゴム源を用いた場合はストレス白化が著しく大きくな*

*ることは前述した他種のポリマー系と同様である。

以上の効果はポリアミドや熱可塑性ポリエステルについても同様である。

15 N6とのブレンドにより樹脂組成物の衝撃強度は著しく増大するにもかかわらず、ストレス白化は極めて小さい。また加工時のドローダウン性が著しく改良される。

PETとブレンドした場合にも衝撃強度が増大し、またドローダウン性が改良される。

表

4

実験番号	多層構造重合体〔I〕		熱可塑性樹脂〔II〕の種類及び量(部)				シート成形性	アイソツト衝撃強度(kg·cm/cm²)	ドローダウン性
	種類	量(部)	PC	PET	N6	PSt			
(本発明)16	(I-1)	20	80	—	—	—	◎	78	◎
(〃)17	〃	〃	60	—	—	20	〃	63	〃
(〃)18	(I-3)	〃	80	—	—	—	〃	81	〃
(〃)19	〃	〃	—	80	—	—	〃	23	〃
(〃)20	〃	〃	—	—	80	—	〃	32	〃
(比較例)21	—	—	100	—	—	—	○	20	○
(〃)22	—	—	—	100	—	—	△	4	×
(〃)23	—	—	—	—	100	—	〃	8	〃

実施例 4

実施例1で合成した多層構造重合体〔I-1〕90部とポリフッ化ビニリデン(商品名カイナー500、ベンウォルト社製)10部をヘンシェルミキサーでブレンド後、スクリュー型押出機によりペレット化した。得られたペレットをインフレーション法により厚さ80μのフィルムに成形した。

得られたフィルムについて引張強伸度(JIS Z170-2に準拠)、疊幅(ASTMD1003-61に準

拠)を測定した結果を表5に示す。

また得られたフィルムを亜鉛メツキ0.5mm冷延鋼板に接着剤を用いて貼合せた。この貼合せ試料についてデュポン衝撃試験(先端R=1/2インチ、荷重1kg、落下高さ50cm、温度20°Cにて実施)を行つた。その結果を表5に併せて示す。

さらに上記フィルムをサンシャインウエザオメータにより3000時間の加速曝露試験を行つた。試

験後の引張伸度保持率（耐候性の尺度となる）を表5に併せて示す。

多層構造重合体〔I-1〕の代りに実施例1で合成した多層構造重合体〔I-2〕～〔I-4〕、比較重合体(1)、(2)及びPMMAを用いる以外は上記と同じ配合部数で同じ膜厚、試験法を実施した。これらの評価結果を表5に併せて示す。

また多層構造重合体〔I-1〕のみを用いた場合の同じ厚みのフィルムについて同じ試験法を実施した時の評価結果を表5に併せて示す。

本発明である実験番号24～27はいずれもフィルム物性、外観、耐候性等に優れている。

グラフト交叉剤を全く用いないで重合した比較重合体(1)をブレンドした場合には疊合が極めて大*

表

*きくなり、しかも衝撃により容易に白化を呈しクラックを発生する（実験番号28）。

また最内層重合体(A)を有しない比較重合体(2)をブレンドした場合にも引張強度の値が小さく5で、逆に疊合が大きく、衝撃により白化を呈するようになり、しかも耐候性が十分でない等満足すべき物性が得られない（実験番号29）。

またPMMAを用いた場合には引張伸度が10%以下で、しかも衝撃により破損する等フィルム成10形用素材として適さない（実験番号30）。

実験番号24と実験番号31とを比較すると引張強度及び耐候性の点で本発明の方が優れておりポリフッ化ビニリデンをブレンドした効果が顕著である。

実験番号	ブレンドポリマー組成(部)	引張強度(kg/cm ²)	引張伸度(%)	疊合(%)	デュポン衝撃試験	引張伸度保持率(%)
(本発明)24	多層構造重合体〔I-1〕/ポリフッ化ビニリデン=90/10	340	178	4.7	クラック発生せず 白化現象を呈さず	94
(〃)25	多層構造重合体〔I-2〕/ポリフッ化ビニリデン=90/10	338	174	4.9	同 上	93
(〃)26	多層構造重合体〔I-3〕/ポリフッ化ビニリデン=90/10	334	171	4.9	同 上	92
(〃)27	多層構造重合体〔I-4〕/ポリフッ化ビニリデン=90/10	342	167	5.1	同 上	94
(比較例)28	比較重合体(1)/ポリフッ化ビニリデン=90/10	235	45	80	クラック発生 衝撃部分白化	—
(〃)29	比較重合体(2)/ポリフッ化ビニリデン=90/10	280	110	13.5	部分白化	75
(〃)30	PMMA/ポリフッ化ビニリデン=90/10	500	7	2.8	衝撃部分破壊	—
(〃)31	多層構造重合体〔I-1〕=100	270	95	5.0	クラック発生せず 白化現象を呈さず	85

実施例 5

実施例1で合成した多層構造重合体〔I-1〕とポリフッ化ビニリデン（商品名 カイナー500、ベンウォルト社製）とを表6に示す配合部数で夫々ブレンドし、それらの配合物からインフレーション法で製造した厚み75μのフィルムについて

実施例4と同じ評価をした。それらの結果を表6に示す。

またこれらフィルムについて実施例4と同じくデュポン衝撃試験を行つたが、いずれのフィルムにおいてもフィルムの破損及び打撃面の白化現象は認められなかつた。

表

6

実験番号	ブレンポリマー組成(部)		引張強度 (kg/cm ²)	引張伸度 (%)	爆 値 (%)	引張伸度 保持率 (%)
	多層構造重 合体[I-1]	ポリフツ化 ビニリデン				
(本発明) 32	95	5	315	162	4.7	93
(〃) 33	90	10	340	178	4.9	94
(〃) 34	80	20	347	185	4.8	94
(〃) 35	60	40	355	201	5.0	95

平成 2.12.26 発行

第3部門(3) 特許法第64条の規定による補正の掲載 平 2.12.26発行

昭和56年特許願第33653号（特公昭63-8983号、昭63.2.25発行の特許公報3(3)-15〔778〕号掲載）については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1582090号		
Int. C.I. ⁵	識別記号	序内整理番号
C 08 L	101	
51/00	L DW	7445-4 J
25/06	L F V	7445-4 J
27/16	L J C	6917-4 J
33/00	L K S	7142-4 J
51/00	L P B	8933-4 J
67/00	L P P	6609-4 J
69/00	L Q S	7038-4 J
77/00		

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 下記に示される多層構造重合体〔I〕99～1重量部（以下部と略記する。）と熱可塑性樹脂〔II〕1～99部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

多層構造重合体〔I〕：

- (A) 80～100部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(A₁)、
0～20部の共重合可能な二重結合を有する単量体(A₂)、
0～10部の多官能性単量体(A₃)、(A₁)～(A₃)の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体(A)、
(B) 80～100部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(B₁)、
0～20部の共重合可能な二重結合を有する単量体(B₂)、
0～10部の多官能性単量体(B₃)、(B₁)～(B₃)の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交叉剤の組成からなる架橋弾性重合体(B)、
(C) 51～100部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(C₁)、
0～49部の共重合可能な二重結合を有する単量体(C₂)
の組成からなるガラス転移温度が少なくとも60℃なる最外層重合体(C)
を基本構造単位とし、重合体(B)層と重合体(C)層間に中間層(D)として
10～90部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D₁)、
90～10部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D₂)、
0～20部の共重合可能な二重結合を有する単量体(D₃)、
0～10部の多官能性単量体(D₄)、
(D₁)～(D₄)の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交叉剤の組成からなり、中間層(D)のアルキルアクリレート量が架橋弾性重合体(B)から最外層重合体(C)に向つて単調減少するような中間層(D)を少なくとも一層有し、最内層重合体(A)と架橋弾性重合体(B)とが結合された二層架橋弾性体のゲル含有量が85%以上であり、かつ当該多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも5%である多層構造重合体〔I〕。

熱可塑性樹脂〔II〕は下記(a)又は(b)の群から選ばれた少なくとも一種の重合体又は(a)及び(b)の夫々の群から選ばれた少なくとも一種の重合体の混合物。

- (a) 一般式CH₂=CHX, CH₂=CX₂を有するビニルモノマー、ビニリデンモノマーの単独重合体もしくはこれらモノマーの二種以上からなる共重合体。
前記一般式中X, YはH, Cl, F, Br, CH₃, COOH, COOCH₃, CN, OCOCH₃, C₆H₅, O-アルキル基、OCCH₃, SO₃Hである。
(b) ポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド。」と補正する。

平成 2.12.26 発行

- 2 第4欄35～36行「又は炭素……メタクリレート」を削除する。
- 3 第6欄2～3行「又は……メタクリレート」を削除する。
- 4 第7欄7～12行「また炭素……用いられる。」を削除する。
- 5 同欄12～13行同欄14行同欄17行「(メタ)」を削除する。
- 6 第7欄21行「エチルアクリレート、」の次に「低級アルキルメタクリレート」を挿入する。
- 7 第9欄43行～第10欄2行「これを……用いられる。」を「炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(C_1)は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート等が単独で又は混合して用いられる。また(C_1)は前述した(A_1)及び(A_2)の共重合可能な二重結合を有する单量体が用いられる。」と補正する。